

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-008202

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

A23L 1/22

B01D 11/00

C09B 61/00

C09B 67/54

(21)Application number : 05-187045

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 29.06.1993

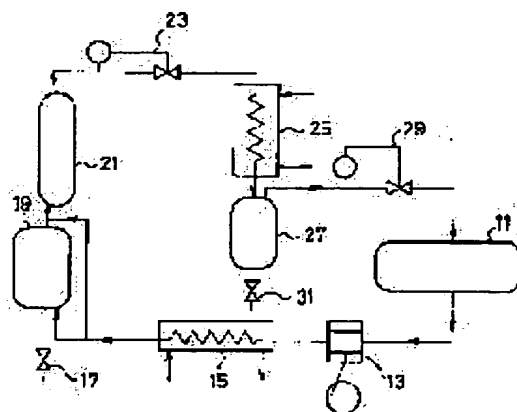
(72)Inventor : ODERA NORIO  
KANAMORI TAKESHI

## (54) PRODUCTION OF SPICE EXTRACT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently extract a pigment, a sharp taste ingredient, etc., whose separation have heretofore been difficult, by passing a spice extract-dissolved supercritical fluid through a filler layer and subsequently releasing and recovering the adsorbed ingredients with a supercritical fluid having a larger ingredient-dissolving power than that of the first supercritical fluid.

**CONSTITUTION:** A method for producing a spice extract comprises charging a spice such as oleoresin or its extract extracted by a solvent extraction method, etc., in an extraction tank 19, closing the extraction tank 19, heating the closed extraction tank to a prescribed temperature, compressing carbon dioxide with a compressor 13, converting the compressed carbon dioxide into a supercritical fluid through a heat exchanger 15, charging the supercritical fluid into the extraction tank 19, passing the first critical fluid through a filler layer 21 filled with a filler for the adsorption of a part ingredient of the extract on the filler, passing the second supercritical fluid through the filler layer 21 to release the extraction ingredient adsorbed on the filler and dissolve the released ingredient in the second supercritical fluid, and subsequently separating the extract from the carbon dioxide in a separation tank 27, thus efficiently recovering the extracted ingredients such as a pigment, a sharp taste ingredient, etc. The second supercritical fluid has a larger dissolving power for the adsorbed ingredient than that of the first supercritical fluid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-8202

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 L 1/22				
B 0 1 D 11/00		6953-4D		
C 0 9 B 61/00	Z	7306-4H		
67/54	Z	7306-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平5-187045	(71) 出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月29日	(72) 発明者	大寺 規夫 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72) 発明者	金森 武 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 白村 文男

(54) 【発明の名称】 香辛料抽出物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 香辛料または香辛料オレオレジン等の香辛料抽出物から目的物質を抽出するに際し、抽出物を溶解した第1の超臨界流体を、充填剤を充填した充填剤層を通過せしめて抽出物を充填剤に吸着させ、ついで、吸着された抽出成分に対する溶解力が第1の超臨界流体よりも大きい第2の超臨界流体を、前記充填剤層を通過せしめ、充填剤に吸着されている抽出成分を遊離せしめて第2の超臨界流体中に溶解せしめ、この第2の超臨界流体から色素、辛味成分等の目的物質を回収する。

【効果】 従来の超臨界流体抽出では分離が不可能であった色素、辛味成分等の抽出成分を、効率的に分離して抽出することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 香辛料または香辛料オレオレジン等の香辛料抽出物から目的物質を抽出するに際し、抽出物を溶解した第1の超臨界流体を、充填剤を充填した充填剤層を通過せしめて抽出物の少なくとも一部の成分を充填剤に吸着させ、ついで、吸着された抽出成分に対する溶解力が第1の超臨界流体よりも大きい第2の超臨界流体を、前記充填剤層を通過せしめ、充填剤に吸着されている抽出成分の少なくとも一部を遊離せしめて第2の超臨界流体中に溶解せしめ、この第2の超臨界流体から目的物質を回収することを特徴とする香辛料抽出物の製造方法。

【請求項2】 目的物質が色素である請求項1に記載の香辛料抽出物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、超臨界抽出を利用して、目的とする香辛料抽出物を効率的に回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二酸化炭素は、臨界点（温度31.3℃、圧力：72.9気圧）以上を超えると超臨界状態となり、すぐれた溶解性を示す。また、このような超臨界流体は、圧力あるいは温度を変化させることにより溶解力を調整することができるので、抽出槽で高圧下に抽出して超臨界流体に抽出分を溶解せしめたのち、分離槽で\*

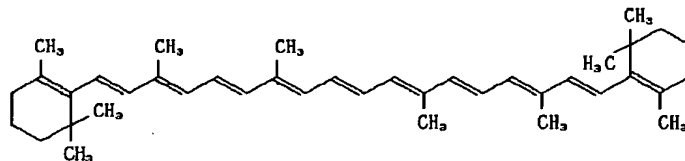
2

\*降圧して抽出物を容易に回収でき、また、抽出槽に供給する超臨界流体の圧力を調整して目的とする抽出物を選択して抽出することができる。各種抽出原料に対して超臨界流体抽出を適用することについては既に多くの報告があり、例えば香辛料オレオレジンから各種目的物質を抽出する方法として、特開昭61-268762号公報ではパブリカオレオレジンを高圧二酸化炭素で脱臭後、超臨界二酸化炭素で黄色色素および油脂と赤色色素に分離している。また、特開昭63-112659号公報ではパブリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素で抽出後抽出液を多段抽出塔で精留し、悪臭成分、残存溶剤、油脂成分を除くとともに、色素を濃縮している。

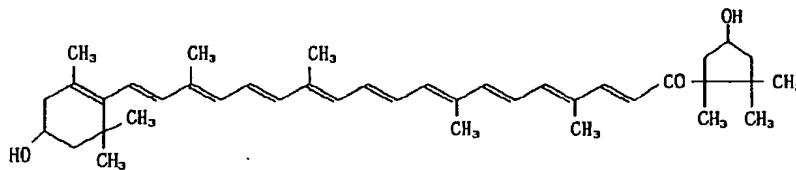
【0003】 しかしながら、超臨界流体抽出の分離抽出性能にも限界がある。一般に超臨界流体として用いられる二酸化炭素は、その極性がヘキサンと同等であり、その抽出圧力により各種異なった成分が抽出できるが、これらの異なった成分は分子量がある程度異なるか極性がある程度異なる成分しか分離することができない。例えば、カプシカムオレオレジン中の主要黄色色素成分であるβ-カロチンと主要赤色色素成分のカプサンチンの構造式と分子量は以下の化1の通りであり、分子量、極性がいずれも類似しており、単純な超臨界流体抽出では両者を抽出分離することはできない。

【0004】

【化1】



β-カロチン  $C_{40}H_{56}$   
分子量：536.85，融点：183℃



カプサンチン  $C_{40}H_{56}O_2$   
分子量：584.35，融点：181～182℃

【0005】 前述の特開昭61-268762号公報では、パブリカオレオレジンの液体二酸化炭素による抽出処理によって臭気成分が除去された抽残液を、超臨界二酸化炭素で抽出処理し、黄色系色素および油脂を主成分とする抽出液と、赤色系色素に富んだ抽出残に分けて分離することが記載されているが、このような単純な超臨

度な分離抽出はできない。また、前述の特開昭63-112659号公報においても、パブリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素で抽出したのち多段精留塔で色素を濃縮しているが、これだけでは分子量、極性の近い多成分の混合物からなる色素を各成分に、即ち赤色色素と黄色色素に分離できないだけでなく、温度勾配による精留で色素自身が熱で分解してしまうため、効率的な色素の抽

3

出ができないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超臨界流体抽出の手法を利用して、より高度に目的物質である香辛料抽出物を熱などで分解させずに抽出分離することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の超臨界抽出による香辛料抽出物の製造方法は、香辛料または香辛料オレオレジン等の香辛料抽出物から目的物質を抽出するに際し、抽出物を溶解した第1の超臨界流体を、充填剤を充填した充填剤層を通過せしめて抽出物の少なくとも一部の成分を充填剤に吸着させ、ついで、吸着された抽出成分に対する溶解力が第1の超臨界流体よりも大きい第2の超臨界流体を、前記充填剤層を通過せしめ、充填剤に吸着されている抽出成分の少なくとも一部を遊離せしめて第2の超臨界流体中に溶解せしめ、この第2の超臨界流体から目的物質を回収することを特徴とする。

【0008】

【発明の実施態様】本発明では、抽出原料として香辛料、香辛料オレオレジン等の香辛料抽出物を用いる。香辛料は、一般的に香辛料植物として使用されているものであり、辛味もしくは特有の香気、色素を有するスパイス類、ハーブ類を含有してなる。また、香辛料オレオレジンは、香辛料をヘキサン、アセトン、塩化メチレン等の有機溶剤などで抽出後、溶媒を除去して得られる粘稠な液体である。

【0009】香辛料としては、例えば、セージ、タイム、マジョラム、オレガノ、バジル、ペパーミント、シソ、バルム、セーボリー、ローズマリーなどのシソ科植物、レッドペパー、パブリカなどのナス科植物、ゴマ（ゴマ科）、ペパー、コショウ（コショウ科）、ヘイリーフ、サッサfras、シンナモン、カシヤなどのクスノキ科植物、スターアニス（モクレン科）、ワサビ、西洋ワサビ、ミズガラシ、マスタードなどのアブラナ科植物、トンカ豆、フェネグリーフ（マメ科）、サンショウ、レモンなどのミカン科植物、オールスパイス、クローブなどのフトモモ科植物、セリ、アンゲリカ、チャービル、パセリ、セロリ、アニス、フェネル、ポウフウ、コリアンダー、クミン、ディル、キャラウエーなどのセリ科植物、ガーリック、ラッキョウ、オニオンなどのユリ科植物、サフラン（アヤメ科）、カラंगा、カルダモン、ジンジャー、ガシュツ、ターメリックなどのショウガ科植物、バニラ（ラン科）、アーモンド（バラ科）、ジュニパー（ヒノキ科）、ウィンターグリーン（ツツジ科）、セザム（ゴマ科）およびこれらの任意の混合物を例示することができる。

【0010】本発明では、上記の如き抽出原料が以下の各工程によって処理され、香気成分、辛味成分、色素成分等の抽出物を効率的に分離回収できる。

4

(1) 第1工程：抽出原料と抽出用超臨界流体（第1の超臨界流体）とを接触させて抽出し、抽出物を溶解した超臨界流体と、抽出残渣（液）とを得る。超臨界流体としては、二酸化炭素、エタン、エチレン、プロパン、トルエン、重酸化窒素などを用いることができる。

(2) 第2工程：充填剤を充填した充填剤槽（充填剤層）に、抽出物を溶解した抽出用超臨界流体を導き、抽出物の少なくとも一部の成分を充填剤に吸着させる。吸着されなかった抽出物成分は、充填剤槽から排出された抽出用超臨界流体から分離、回収される。充填剤としては、HPLC用のシリカゲル系化学修飾型充填剤（逆相C<sub>18</sub>オクタデシル、C<sub>8</sub>オクチル、C<sub>2</sub>エチル、C<sub>1</sub>メチル、PHフェニル、CNシアノプロピルや順相CNシアノプロピル、2OHジオール、SIシリカゲル）やTMS、ODS、アルミナ系充填剤（ALAアルミナ酸性、ALBアルミナ塩基性、ALNアルミナ中性）等何れも理論段数は5～20%程度低下するが、分離係数は変化せず、本発明の充填剤として使用できることが確認された。これらの中でも、特にシリカゲル系の充填剤が好適に用いられる。

(3) 第3工程：抽出物を吸着した充填剤槽に、吸着された抽出物に対して抽出用超臨界流体よりも高い溶解力を有する脱着用超臨界流体（第2の超臨界流体）を供給し、吸着された抽出成分の少なくとも一部を遊離させて脱着用超臨界流体に溶解、同伴せしめ、この抽出成分を回収する。脱着用超臨界流体は、抽出用超臨界流体と同じ種類でも異なってもよく、同一物であれば、抽出用超臨界流体よりも圧力を大きくすることにより、あるいは温度を低下させることにより溶解力を高めることができる。

【0011】脱着用超臨界流体の供給は、一段で行なっても、二段以上の複数段で行なってもよく、複数段の場合は、順次に溶解力が高められた脱着用超臨界流体を供給し、各供給段からそれぞれ複数の抽出成分が回収される。以下、抽出原料として香辛料オレオレジンを用いる場合について図1に沿って上記各工程をさらに詳細に説明する。図1に示した抽出装置は、主として液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11、抽出槽19、圧縮機13、第1熱交換器15、充填剤層21、第1圧力指示調整機23、第2熱交換器25、分離槽27、第2圧力指示調整機29、抽出槽抜き出し弁17、分離槽抜き出し弁31より構成されている。

【0012】まず、溶剤抽出法などにより得られた香辛料オレオレジンを抽出槽19に充填して抽出槽19を密閉し、所定温度に加温する。次に二酸化炭素を圧縮機13で昇圧し、熱交換器15を通る間に超臨界状態の二酸化炭素となし、抽出槽19に送り込む。抽出槽19内では、超臨界状態の二酸化炭素と香辛料オレオレジンが接触し、120 kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力では主に臭気成分、残存有機溶媒、油脂成分、色素成分の一部がこの二

5

酸化炭素によって抽出され槽外に出る。これら成分の一部は充填剤槽21で吸着され、吸着されない成分のみが充填剤槽21を通過して、第1圧力指示調整機23、第2熱交換器25を通過する間の温度上昇および/または圧力減少により、分離槽27でこの二酸化炭素相から抽出物と二酸化炭素に分離される。分離後の二酸化炭素は分離槽27外に出て第2圧力指示調整機29を経て液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11に貯えられ、再度圧縮機13を経て圧縮され抽出槽19へと循環供給される。

【0013】この抽出操作の終了後に、液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11から、圧縮機13、第1熱交換器15を経て、 $120\text{ kg/cm}^2$  より高い圧力、好ましくは $200\text{ kg/cm}^2$  以上の圧力の超臨界二酸化炭素を充填剤層21に供給、通過させることにより、充填剤に吸着された成分を超臨界二酸化炭素に溶解させ、先と同様に第1圧力指示調整機23、第2熱交換器25を通過させて、分離槽27で二酸化炭素と抽出成分とに分離する。さらに、上記と同様に $300\text{ kg/cm}^2$  以上の圧力の超臨界二酸化炭素を供給し、 $200\text{ kg/cm}^2$  の二酸化炭素で遊離しなかった成分を遊離せしめて、同様に分離槽27で分離、回収する。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、香辛料類から超臨界流体抽出により抽出分離した成分を、いったん充填剤に吸着せしめ、さらにこの吸着充填剤に対して、目的物質の溶解度が吸着剤の吸着力よりも大きい超臨界流体を流す\*

抽出物量(g) ビベリン含量(g)

シリカゲル充填槽吸着後分離	1.4	0.1
超臨界二酸化炭素のみで分離	1.9	2.1

【0017】実施例2

カプシカムオレオレジン $200\text{ g}$ を、 $250\text{ kg/cm}^2$ 、 $40^\circ\text{C}$ の超臨界二酸化炭素で抽出し、この二酸化炭素を実施例1と同じ充填剤槽を通過させて抽出成分を吸着させた。次に、 $350\text{ kg/cm}^2$ 、 $60^\circ\text{C}$ の超臨界二酸化炭素を充填剤槽に供給し、黄色色素成分と辛味成分とを溶解せしめ、圧力 $50\text{ kg/cm}^2$ 、温度 $60^\circ\text{C}$ とすることにより分離槽で二酸化炭素から黄色色素成分と辛味成分を分離、回収した。さらに、 $350\text{ kg/cm}^2$ 、 $40^\circ\text{C}$ の超臨界二酸化炭素を充填剤槽に供給し、充填剤槽に残存していた赤色色素成分を溶解、同伴せしめ、分離槽で回収した。赤色色素成分の約半分は、抽残物として抽出槽内に残存していた。赤色色素の強さとして $470\text{ nm}$ の吸光度を、黄色色素の強さとして $454\text{ nm}$ ※

	重量(g)	C. V.	470nm/454nm	カプサイシン含量
カプシカムオレオレジン	200	90,000	0.988	5.32%
$250\text{ kg/cm}^2$ 遊離物	140	72,000	0.902	7.43%
$350\text{ kg/cm}^2$ 遊離物	22	120,000	1.042	0.01%
抽残物	35	140,000	1.055	0.03%

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明で用いられる装置の構成例を示す説明図

6

\*ことにより、従来の超臨界流体抽出では分離が不可能であった抽出成分を、効率的に分離して抽出することができる。

【0015】

【実施例】

実施例1

ブラックペパー粉砕物(20メッシュパス) $100\text{ g}$ を抽出槽に仕込み、 $90\text{ kg/cm}^2$ 、 $40^\circ\text{C}$ の超臨界二酸化炭素で抽出し、この二酸化炭素を充填剤槽を通過させて、フレーバー成分を吸着させた。充填剤槽としては内径 $50\text{ mm}$ ×長さ $1000\text{ mm}$ のカラムを用い、充填剤として粒子径 $15\text{ }\mu\text{m}$ のTMSを充填した。次に、 $200\text{ kg/cm}^2$ 、 $40^\circ\text{C}$ の超臨界二酸化炭素を充填剤槽に供給し、吸着している抽出成分を脱着溶解し、圧力 $50\text{ kg/cm}^2$ 、温度 $60^\circ\text{C}$ として分離槽で抽出成分を二酸化炭素から回収した。また、比較例として、 $90\text{ kg/cm}^2$ の超臨界二酸化炭素で抽出したものを、充填剤槽に導くことなく直接分離槽に供給して抽出成分を二酸化炭素から回収した。得られた抽出成分のピペリン含量を測定し、その結果を表1に示した。通常の超臨界二酸化炭素のみで抽出すると、フレーバー成分中にブラックペパーの辛味成分であるピペリンが混入するが、充填剤槽を通過させていったん吸着させ、その後に $200\text{ kg/cm}^2$ で遊離させることによりこのピペリン成分をほぼ完全に除去できることが判る。

【0016】

【表1】

※nmの吸光度を測定し、その比 $470\text{ nm}/454\text{ nm}$ を求めた。この比が1以上のときは、赤色が強いと言える。また、全体の色素の強さを、 $460\text{ nm}$ での吸光度(ABS. ( $460\text{ nm}$ ))を測定しカラーバリューC. V.として現した。計算式は下記数1の通りである。辛味成分についてはカプサイシン量で現し、以上の結果を表2にまとめて示した。

【0018】

【数1】 $C. V. = \text{ABS.} (460\text{ nm}) \times 6600 / 2 \times W (g)$

W (g) = 試料重量

【0019】

【表2】

である。

【符号の説明】

- 11 液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽
- 13 圧縮機
- 15 第1熱交換器
- 17 抽出槽抜き出し弁
- 19 抽出槽

- 21 充填剤槽
- 23 第1圧力指示調整機
- 25 第2熱交換器
- 27 分離槽
- 29 第2圧力指示調整機
- 31 分離槽抜き出し弁

【図1】

